

УДК 532.135:532.5.011

© 2000 г. Ю.А. АЛТУХОВ, И.Э. ГОЛОВИЧЕВА, Г.В. ПЫШНОГРАЙ

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОДХОД В ДИНАМИКЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ТЕОРИЯ И ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Реологическое определяющее соотношение растворов и расплавов полимеров получено на основе динамики невзаимодействующих гантелей, движущихся в нелинейной анизотропной жидкости. Полученное уравнение используется для описания нелинейных эффектов при простом сдвиге, стационарном течении в круглой трубе и численном исследовании течения в конечном цилиндре с вращающимся торцом.

Для получения реологического определяющего соотношения используется микроструктурный подход [1–9], который позволяет проследить связь между макро- и микрохарактеристиками полимерной системы. Этот подход базируется на модельных представлениях о движении полимерных цепей, в основе которых лежат уравнения динамики макромолекул. Из-за сложности учета подробностей химической структуры полимера формулировка уравнений динамики невозможна без дополнительных предположений. Два существенных предположения используются наиболее часто. Во-первых, одномолекулярное приближение, при котором вместо всей совокупности макромолекул в объеме рассматривается одна выбранная макромолекула, движущаяся в эффективной среде, образованной растворителем и другими макромолекулами. Во-вторых, возможность независимости от химической природы отождествить медленные тепловые движения выбранной макромолекулы с движением $(N + 1)$ центров трения (бусинок), соединенных последовательно упругими энтропийными силами (пружинками). Тогда уравнение динамики выбранной макромолекулы имеет вид

$$m \frac{d}{dt} u_i^\alpha = P_i^\alpha - 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma + \Phi_i^\alpha \quad (0.1)$$

где m – масса бусинки; r_i^α, u_i^α – декартова координата и скорость частицы с номером α ; P_k^α – сила гидродинамического увлечения; $-2T\mu A_{\alpha\gamma} r_k^\gamma$ – упругая сила; Φ_i^α – случайная (броуновская) сила.

Основы такого подхода были заложены в [1, 2] для случая предельно разбавленных растворов высокополимеров. Обобщение этого подхода для концентрированных полимерных систем выполнено в [3–11]. При этом удалось получить существенные результаты по моделированию линейной вязкоупругости: начальной сдвиговой вязкости, коэффициента упругости, времен релаксации. Теоретически установлено наличие сверхмедленных времен релаксации в концентрированных полимерных системах и т.д. В последнее время предпринята успешная попытка моделирования нелинейных эффектов на основе отмеченного подхода [7, 8], когда на единой основе были описаны линейная вязкоупругость и нелинейная зависимость от градиентов скоростей стационарной сдвиговой вязкости и первой разности нормальных напряжений растворов полимеров разных концентраций и молекулярных весов.

1. Нелинейная теория микровязкоупругости линейных полимеров. При применении подхода [3–11] получаются реологические определяющие соотношения различной сте-

пени сложности. При этом наиболее простая – базовая реологическая модель – позволяет моделировать вискозиметрические течения растворов и расплавов линейных полимеров не только качественно, но и количественно [5, 7]. Рассмотрим эту модель более подробно. Будем моделировать динамику макромолекулы упругой гантелью ($N = 1$), что соответствует рассмотрению только одного (самого медленного) релаксационного процесса полимерной цепи.

Тогда уравнения динамики макромолекулы (1.1) примут вид

$$\begin{aligned} m\ddot{r}_i'' &= -2T\mu(r_i'' - r_i') - \zeta_{ij}(\dot{r}_j'' - v_{jk}r_k'') + f_i'' \\ m\dot{r}_i' &= -2T\mu(r_i' - r_i'') - \zeta_{ij}(\dot{r}_j' - v_{jk}r_k') + f_i' \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь r_i', r_i'' – i -тая компонента радиуса-вектора первой и второй бусинок соответственно; ζ_{ij} – тензорный коэффициент трения; $v_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$ – тензор градиентов скорости; v_i – i -тая компонента вектора скорости сплошной среды; f_i' и f_i'' – i -тая компонента вектора случайной силы.

Необходимость введения тензорного коэффициента трения ζ_{ij} связана с тем, что при неоднородном течении полимерные клубки деформируются, вытягиваясь вдоль потока, и среда, образованная этими клубками, становится анизотропной. Если такая наведенная анизотропия определяется симметричным тензором второго ранга a_{ij} , то для тензора ζ_{ij} можно использовать следующее выражение [9, 10]:

$$\zeta_{ij} = B\zeta \left(\delta_{ij} + 3\beta \left(a_{ij} - \frac{a_{ll}}{3} \delta_{ij} \right) + \kappa a_{ll} \delta_{ij} \right)^{-1} \quad (1.2)$$

где ζ – коэффициент трения бусинок в "мономерной" жидкости (для сферических частиц $\zeta = 6\pi R\eta_p$, η_p – вязкость "мономерной" жидкости); B – мера усиления коэффициента трения; β и κ – скалярные коэффициенты анизотропии, учитывающие соответственно изотропный и анизотропный вклады в зависимость ζ_{ij} от a_{ij} .

Статистическая система уравнений (1.1) не определена, пока не заданы свойства случайных сил f_i'' и f_i' . Будем предполагать их гауссовыми с нулевым средним и корреляционным тензором, удовлетворяющим соответствующему флуктуационно-диссипативному соотношению [10].

В безынерционном случае ($m = 0$) уравнения (1.1) принимают вид

$$\begin{aligned} \dot{r}_i'' &= v_{ij}r_j'' - 2T\mu\zeta_{ij}^{-1}(r_j'' - r_j') + \zeta_{ij}^{-1}f_j'' \\ \dot{r}_i' &= v_{ij}r_j' - 2T\mu\zeta_{ij}^{-1}(r_j' - r_j'') + \zeta_{ij}^{-1}f_j' \end{aligned} \quad (1.3)$$

Далее удобно перейти к новым координатам

$$\rho_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_i' - r_i''), \quad \rho_i^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_i' + r_i'')$$

Координата ρ_i° описывает движение центра тяжести гантели, а ρ_i – относительное движение бусинок. Уравнения (1.3) в новых координатах примут вид

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_i &= v_{ij}\rho_j^\circ - 4T\mu\zeta_{ij}^{-1}\rho_j^\circ + f_j^\circ \\ \dot{\rho}_i^\circ &= v_{ij}\rho_j^\circ + f_i^\circ \end{aligned} \quad (1.4)$$

В дальнейшем нам понадобятся уравнения для корреляционного момента $m_{ik} = \langle \rho_i \rho_k \rangle$, где усреднение производится по всевозможным реализациям случайной силы f . Продифференцируем m_{ik} по времени

$$\frac{d}{dt} m_{ik} = \langle \dot{\rho}_i \rho_k \rangle + \langle \rho_k \dot{\rho}_i \rangle$$

Используя (1.4), последнее равенство перепишем в виде

$$\frac{d}{dt} m_{ik} = v_{ij} m_{jk} + v_{kj} m_{ji} - 4T\mu \zeta_{ij}^{-1} m_{jk} - 4T\mu \zeta_{kj}^{-1} m_{ji} + \langle f_i \rho_k \rangle + \langle f_k \rho_i \rangle \quad (1.5)$$

Неизвестные в (1.5) корреляционные моменты $\langle f_i \rho_k \rangle$ могут быть найдены с помощью флуктуационно-диссипативного соотношения, но можно поступить иначе. Учтем, что равновесное ($v_{ik} = 0$) значение корреляционного момента m_{ik} определено ранее [3, 9, 10]: $m_{ik}^0 = \delta_{ik} / (4\mu)$. Кроме того, уравнения (1.5) линейны по m_{ik} , поэтому влияние момента $\langle f_i \rho_k \rangle$ скажется таким образом, что там, где m_{ik} не имеет сомножителем тензора градиентов скорости, необходимо m_{ik} заменить на $(m_{ik} - m_{ik}^0)$. Тогда вместо (1.5) получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{ik} = & v_{ij} m_{jk} + v_{kj} m_{ji} - \\ & - 4T\mu \left[\zeta_{ij}^{-1} \left(m_{jk} - \frac{\delta_{jk}}{4\mu} \right) + \zeta_{kj}^{-1} \left(m_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{4\mu} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.6)$$

Заметим теперь, что тензор m_{ik} описывает форму и размеры макромолекулярного клубка и, так как анизотропные свойства полимерной среды определяются размерами и формой макромолекулярных клубков, тензор анизотропии a_{ik} , описывающий отклонение статистически неравновесной системы от состояния равновесия, можно определить как

$$a_{ik} = \frac{4\mu}{3} m_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \quad (1.7)$$

Тогда, используя (1.2), уравнения (1.6) можно представить в виде

$$\frac{d}{dt} a_{ik} - v_{ij} a_{jk} - v_{kj} a_{ji} + \frac{1 + (\alpha - \beta)I}{\tau_0} a_{ik} = \frac{2}{3} \gamma_{ik} - \frac{3\beta}{\tau_0} a_{ij} a_{jk}, \quad I = a_{ii} \quad (1.8)$$

где $\tau_0 = \zeta / 8T\mu$ – начальное время релаксации; γ_{ik} – симметризованный тензор градиентов скорости.

Уравнения (1.8) допускают проверку, например, в опытах по светорассеянию, однако большинство экспериментальных данных получены для так называемых вискозиметрических функций: сдвигового напряжения, первой и второй разности нормальных напряжений. Поэтому для сравнения с такими данными потребуется выражение для тензора напряжений полимерной системы.

2. Тензор напряжений. Переход к описанию течений в рамках механики сплошных сред требует введения макроскопических переменных – плотности $\rho(\mathbf{x}, t)$ и плотности импульса $\rho \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ [13]

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}, t) &= \left\langle \sum_{\alpha} m \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle \\ \rho \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) &= \left\langle \sum_{\alpha} m \mathbf{u}^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.1)$$

Здесь $\mathbf{r}^{\alpha}(t)$ и $\mathbf{u}^{\alpha}(t)$ – радиус-вектор и вектор скорости бусинки с номером α , \mathbf{x} – радиус-вектор выбранной точки пространства.

Дифференцируя выражение (2.1) по времени, найдем уравнение для среднего значения импульса броуновских частиц

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_k) = m \sum_{\alpha} \left\langle \frac{d}{dt} u_k^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle - m \sum_{\alpha} \left\langle u_i^{\alpha} u_k^{\alpha} \frac{\partial}{\partial r_i^{\alpha}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle$$

Используя свойство δ -функции, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_k) = m \sum_{\alpha} \left\langle \frac{d}{dt} u_k^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle - \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha} \left\langle u_i^{\alpha} u_k^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle$$

Учитывая (0.1), последнее уравнение перепишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho v_k) &= - \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha} \left\langle u_i^{\alpha} u_k^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle - \\ &- \sum_{\alpha} \left\langle (-2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\gamma}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle + \sigma_k \\ \sigma_k &= \sum_{\alpha} \left\langle (P_k^{\alpha} + \Phi_k^{\alpha}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.2)$$

где σ_k – средняя сила, действующая на частицы со стороны несущей среды.

Приведем полученное уравнение к виду закона сохранения импульса. Для этого запишем члены в правой части (2.2) в виде дивергенции некоторого тензора. Разложим формально δ -функцию в ряд Тейлора около координаты центра масс макромолекулы \mathbf{q}^{ν} и ограничимся лишь двумя первыми членами разложения

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^{\nu}) - (r_i^{\alpha} - q_i^{\nu}) \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^{\nu})$$

Подставляя это выражение в правую часть (2.1) и учитывая, что выполняются соотношения

$$\begin{aligned} - \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_k) &= \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{\alpha} \left\{ m \left\langle (u_i - v_i)(u_k - v_k) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^{\nu}) \right\rangle \right\} - \\ &- \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{\alpha} \left\{ m \left\langle u_i u_k \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) \right\rangle \right\} \\ \sum_{\alpha} \left\langle (-2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\gamma}) \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

получаем

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} v_i + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \right) &= \frac{\partial}{\partial x_k} \sigma_{ik} + \sigma_i \\ \sigma_{ik} &= \sum_{\alpha} \left\{ -m \left\langle (u_i^{\alpha} - v_i)(u_k^{\alpha} - v_k) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^{\nu}) \right\rangle + \left\langle 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\gamma} r_k^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

Предполагая, что для скоростей выполняется локально равновесное распределение

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} m \left\langle (u_i^{\alpha} - v_i)(u_k^{\alpha} - v_k) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^{\nu}) \right\rangle &= 2nT\delta_{ik} \\ n &= \sum_{\nu} m \left\langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^{\nu}) \right\rangle \end{aligned}$$

где n – плотность числа макромолекул, в обобщенных координатах ρ_i° и ρ_i получаем следующее выражение для тензора напряжений:

$$\sigma_{ik} = -2nT\delta_{ik} + 4nT\mu \langle \rho_i \rho_k \rangle$$

С учетом определения (1.7) последнее выражение принимает вид

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta_0}{\tau_0}a_{ik}, \quad \eta_0 = nT\tau_0 \quad (2.3)$$

где p – гидростатическое давление; η_0 – начальное значение коэффициента сдвиговой вязкости.

Таким образом, (1.8), (2.3) образуют реологическое определяющее соотношение нелинейной анизотропной вязкоупругой жидкости с параметрами τ_0 , η_0 , κ , β . Дальнейшее исследование состоит в проверке полученной реологической модели на соответствие течениям реальных полимерных жидкостей. Отметим, что впервые модель (1.8), (2.3) была получена как нулевое приближение по имеющимся молекулярным параметрам, связанным с внутренней вязкостью и последствием окружения, и является обобщением известной структурно-феноменологической модели Покровского [12] на случай наведенной анизотропии в виде (1.2). Аналогичные модели, соответствующие случаю $\beta = \kappa$, получены и исследованы в [14, 15].

3. Нелинейные эффекты в стационарном течении Куэтта. При рассмотрении нелинейных эффектов в стационарном сдвиговом течении, когда только одна компонента v_{12} тензора градиентов скорости отлична от нуля, система уравнений (1.8), (2.3) принимает вид

$$\begin{aligned} a_{11} &= 2\tau_N s a_{12} - 3\beta\tau_N(a_{11}^2 + a_{12}^2) \\ a_{22} &= -3\beta\tau_N(a_{22}^2 + a_{12}^2) \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$a_{12} = \frac{\tau_N}{3}s + \tau_N s a_{22} - 3\beta\tau_N a_{12}(a_{11} + a_{22})$$

$$\tau_N = (1 + (\kappa - \beta)I)^{-1}, \quad I = a_{11} + a_{22}, \quad s = \tau_0 v_{12}$$

Из системы уравнений (3.1) видно, что ее решения определяются значениями κ и β . Влияние этих параметров на вид вискозиметрических функций исследовано в [5, 7], где продемонстрировано качественное соответствие модели (1.8), (2.3) реальному поведению растворов и расплавов линейных полимеров при простом сдвиге. Наиболее часто в опытах исследуют стационарную сдвиговую вязкость η , первую разность нормальных напряжений N_1 и вторую разность нормальных напряжений N_2 . Решая систему уравнений (3.1) методом последовательных приближений с точностью до членов третьего порядка по v_{12} , находим

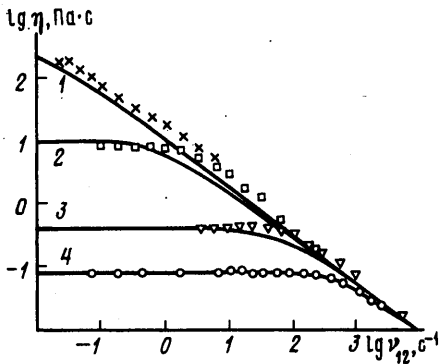
$$N_1 = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{(v_{12})^2} = \frac{\pi^4}{45} nT$$

$$N_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{(v_{12})^2} = -\frac{\pi^4}{90} \beta nT$$

$$\eta = \frac{\sigma_{22}}{v_{12}} = \eta_0 \left[1 - \frac{4\pi^4}{105} \left(\frac{2}{5}\beta + \frac{\kappa - \beta}{9} \right) (B\tau^*)^2 \right]$$

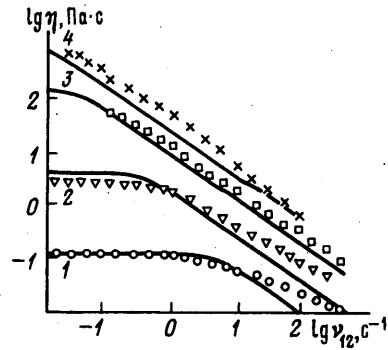
В силу характера приближения это решение справедливо при малых градиентах скорости. Из первых двух равенств следует, что $N_2/N_1 = -\beta/2$.

Для того чтобы найти зависимости η , N_1 и N_2 при произвольных v_{12} , необходимо численное решение системы (3.1), которое проведено в [5, 7] модифицированным методом Ньютона. При этом показано, что подбором параметров η_0 , β и κ можно достаточно точно описать зависимости $\eta(v_{12})$ и $N_1(v_{12})$ при некоторых значениях молекулярного веса M и концентрации полимера c в растворе. Поэтому наибольший инте-



Фиг. 1

Фиг. 1. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига при $M = 23,6 \cdot 10^6$ (1), $9,2 \cdot 10^6$ (2), $3,6 \cdot 10^6$ (3), $1,86 \cdot 10^6$ (4)



Фиг. 2

Фиг. 2. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига при $c = 0,5$ (1), 1 (2), 2 (3) и 3% (4)

рес представляет задача описания серии опытов по стационарному простому сдвигу для заданного полимера при различных значениях M и c . Для решения такой задачи обратимся к экспериментальным данным [16].

В [16] было исследовано влияние молекулярного веса и концентрации полимера на нелинейные стационарные эффекты при простом сдвиге для растворов полистирола в толуоле при 35°C . На фиг. 1–4 приведено сравнение решения системы (3.1) и экспериментальных данных [16]. На фиг. 1 построена зависимость стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига для разных M при $c = 3\%$, а на фиг. 2 – для различных концентраций полимера c при $M = 23,6 \cdot 10^6$. Параметры модели η_0 , τ_0 оценивались по формулам

$$\eta_0(c, M) = \eta_0[c_1, M_1] \left(\frac{c}{c_1} \right)^{4,5} \left(\frac{M}{M_1} \right)^{3,4}, \quad \tau_0 = \frac{\eta_0}{nT}$$

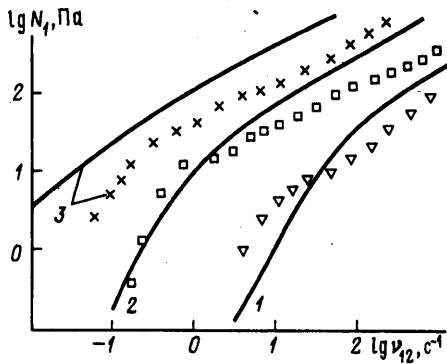
$$M_1 = 3,6 \cdot 10^6, \quad \eta_0[c_1, M_1] = 0,4 \text{ Па} \cdot \text{с}, \quad c_1 = 3\%$$

Параметры β и κ подобраны из условия наилучшей аппроксимации теоретическими кривыми экспериментальных данных и условия независимости поведения $\eta(v_{12})$ от молекулярного веса полимера при больших v_{12} , что определило значения $\kappa = 0,3$, $\beta = 0,2$.

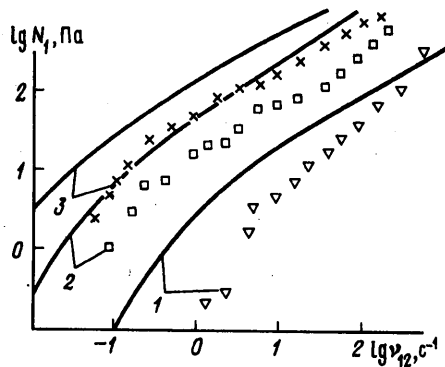
На фиг. 3,4 приведены соответствующие фиг. 1, 2 зависимости первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига.

Из приведенного сравнения можно сделать вывод о применимости реологической модели нулевого приближения для описания стационарного сдвигового течения растворов и расплавов линейных полимеров в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига, а также о том, что параметры модели β и κ слабо зависят от молекулярного веса и концентрации.

4. Стационарное течение в круглой трубе. Рассмотрим на основе реологической модели (1.8), (2.3) более сложные, чем осуществляемые в вискозиметрах, течения. В этом случае компоненты тензора градиентов скорости неизвестны и должны определяться при решении полной гидродинамической задачи, которая включает урав-



Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига при $c = 3\%$; $M = 3,2 \cdot 10^6$ (1), $9,2 \cdot 10^6$ (2), $23,6 \cdot 10^6$ (3)

Фиг. 4. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига при $M = 23,6 \cdot 10^6$; $c = 1$ (1), 2 (2), 3% (3)

нения сохранения импульса и массы [13]

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k v_{ik} \right) = \frac{\partial}{\partial x_k} \sigma_{ik} + F_i \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0 \quad (4.2)$$

и реологическую модель (1.8), (2.3).

Система уравнений (4.1), (4.2), (1.8), (2.3) может быть использована для описания изотермических течений растворов и расплавов линейных полимеров в областях с произвольной геометрией. Рассмотрим стационарное течение в гладкой круглой трубе под действием постоянного перепада давления $A = -\partial p / \partial z = \text{const}$ в цилиндрической системе координат [11].

Будем искать с точностью до членов первого порядка по β и κ осесимметричное, не зависящее от аксиальной координаты решение. Тогда получаем дифференциальные уравнения для аксиальной составляющей вектора скорости

$$\frac{dv_z}{dr} = -\frac{Ar}{2\eta_0} \left[1 + (\kappa + 2\beta)I + \frac{\beta A^2 \tau_0^2 r^2}{4\eta_0^2} \right] \quad (4.3)$$

$$\tau = \tau_0 (1 + (\kappa - \beta)I)^{-1}, \quad I = a_{ii}$$

где r – расстояние от оси трубы.

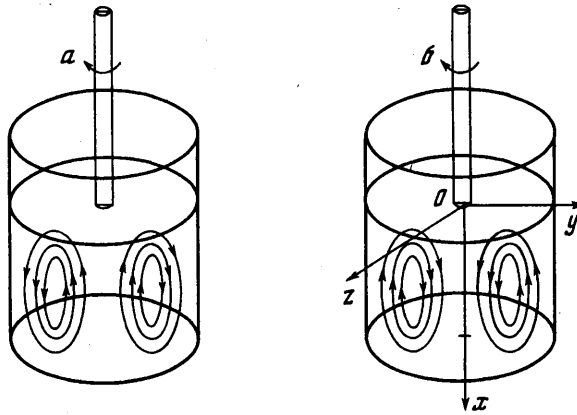
С точностью до членов нулевого порядка по β и κ имеем

$$I = \frac{A^2 \tau_0^2 r^2}{6\eta_0^2}$$

Решение уравнения (4.3) с учетом полученного выражения для I имеет вид

$$v_z = \frac{A}{4\eta_0} (R^2 - r^2) \left[1 + \frac{A^2 \tau_0^2}{12\eta_0^2} \left(\kappa + \frac{7\beta}{2} \right) (R^2 + r^2) \right] \quad (4.4)$$

где R – радиус трубы. Расчеты по формуле (4.4) показали, что при варьировании β и κ от 0 до 1 отклонение профиля скорости от параболического может достигать 10%.



Фиг. 5. Схема течения жидкости в цилиндрическом сосуде: а – ньютоновская жидкость; б – полимерная жидкость

Уравнения (4.3), (4.4) определяют ненулевой перепад давления в радиальном направлении

$$\frac{\partial p}{\partial r} = -\frac{3A^2\tau_0\beta}{4\eta_0} r$$

который тем не менее не приводит к появлению радиальной составляющей вектора скорости.

Распределение скорости (4.4) дает следующее выражение для объемного расхода:

$$Q = \frac{\pi\rho A}{8\eta_0} R^4 \left[1 + \frac{A^2\tau_0^2}{9\eta_0^2} R^2 \left(\kappa + \frac{7\beta}{2} \right) \right] \quad (4.5)$$

Первая и вторая разности нормальных напряжений для рассматриваемого класса течений соответственно равны

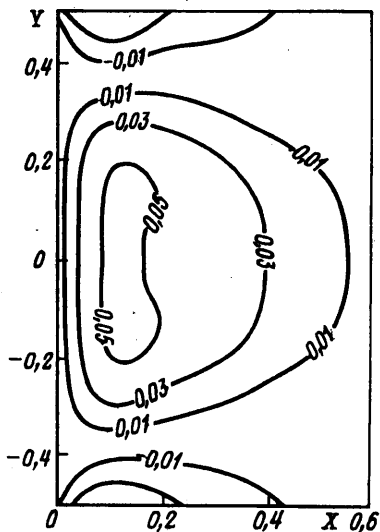
$$N_1 = \sigma_{zz} - \sigma_{rr} = \frac{A^2\tau_0}{2\eta_0} r^2 (1 + \beta)$$

$$N_2 = \sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi} = -\beta \frac{A^2\tau_0}{4\eta_0} r^2 \quad (4.6)$$

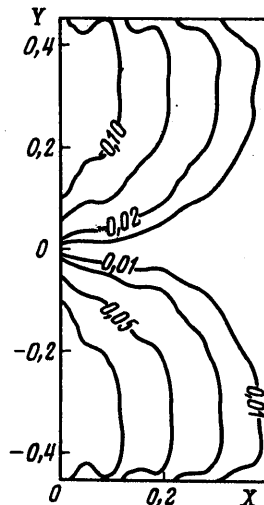
Из (4.6) следует, что $N_2/N_1 = -\beta/2$ с точностью до членов первого порядка по β , т.е. оказывается таким же, как и для рассмотренного в разд. 3 стационарного течения Куэтта [7].

Слагаемые без β и κ в (4.4) и (4.5) известны для вязкой жидкости, а слагаемые с β и κ дают поправку на неньютоновское вязкоупругое поведение. Полученные соотношения можно использовать для определения материальных постоянных η_0 , τ_0 и β , κ по экспериментальной зависимости расхода от приложенного градиента давления.

5. Трехмерное течение полимерной жидкости в цилиндрическом сосуде. Известен целый ряд удивительных экспериментов [17–20], в которых проявляется качественное отличие течения полимерной жидкости от течения ньютоновской жидкости. На фиг. 5 приведена схема одного из таких экспериментов. Вращающийся диск помещен на поверхность ньютоновской и полимерной жидкости. Возникающий первичный поток в касательном к диску направлении вызывает затем вторичный поток. При этом ньютоновская жидкость отбрасывается вращающимся диском так, что у стенок сосуда она



Фиг. 6. Изолинии компоненты скорости u_1



Фиг. 7. Изолинии "касательной" компоненты скорости $\sqrt{u_2^2 + u_3^2}$

движется вниз, а затем вблизи центра сосуда вновь поднимается вверх. В полимерной жидкости также имеется вторичное течение, но движение происходит в противоположном направлении. Численное моделирование течения ньютоновской жидкости, проведенное в [21], подтверждает описанную картину. Рассмотрим далее течение полимерной жидкости в этом эксперименте на основе реологических соотношений (1.8), (2.3).

Вводя масштабы скорости U_m , длины L , времени $t_m = L/U_m$ и давления $p_m = \eta_0 U_m/L$, запишем в безразмерном виде систему (4.1), (4.2), (1.9), (2.3) для стационарного случая

$$u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = -\frac{1}{\text{Re}} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{3}{\text{Re We}} \frac{\partial a_{ik}}{\partial x_k}$$

$$\text{We } u_m \frac{\partial a_{ik}}{\partial x_m} - \text{We} (v_{ij} a_{jk} + v_{kj} a_{ji}) + [1 + (\alpha - \beta) I] a_{ik} = \frac{2}{3} \text{We } \gamma_{ik} - 3\beta a_{ij} a_{jk}$$

$$\frac{\partial u_k}{\partial x_k} = 0, \quad I = a_{ii} = \frac{\tau_0}{3\eta_0} (\sigma_{ii} + 3p)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho U_m^2 L}{\eta_0}, \quad \text{We} = \frac{\tau_0 U_m}{\eta_0 L}, \quad i, k = 1, 2, 3$$

где $L = R$ – высота и радиус цилиндрического сосуда, а переменные $u_k, x_k, v_{ij}, \gamma_{ik}$ безразмерны с использованием введенных масштабов.

В декартовой системе координат для рассматриваемой задачи приняты следующие краевые условия

$$t = 0: u_1 = u_2 = u_3 = 0$$

$$t > 0, x = 0: y^2 + z^2 \leq 1: u_1 = 0, u_2 = -2z, u_3 = 2y$$

$$y^2 + z^2 > 1: u_1 = u_2 = u_3 = 0$$

$$x = 1: u_1 = u_2 = u_3 = 0$$

$$x > 0, y^2 + z^2 = 2: u_1 = u_2 = u_3 = 0$$

Для расчета трехмерного течения полимерной жидкости используется метод частиц в ячейках [22]. Параметры реологической модели, определяющие количественные характеристики течения, получены аппроксимацией экспериментальных данных, приведенных в разд. 3. При проведении численных расчетов значения параметров варьировались, причем

$$10^{-3} \leq Re \leq 10, \quad 10^{-3} \leq We \leq 1, \quad 0,2 \leq \beta \leq 0,02, \quad 0,1 \leq \kappa \leq 0,01$$

Типичные результаты расчета течения полимерной жидкости в условиях, когда проявляются вязкоупругие свойства, приведены на фиг. 6, 7.

Из фиг. 6, где приведены изолинии компоненты скорости u_1 в произвольном сечении, проходящем через ось вращения диска, и фиг. 7, где приведены изолинии "касательной" компоненты скорости $\sqrt{u_2^2 + u_3^2}$, следует, что течение является осесимметричным и качественно совпадает с экспериментально наблюдаемым течением полимерной жидкости (фиг. 5): около стенок сосуда жидкость движется к вращающемуся диску, а у центра сосуда – удаляется от диска.

Особенности и конкретные значения полученных в результате расчетов структур течения, естественно, определяются как граничными условиями, так и параметрами исследуемой полимерной среды, но в любом случае качественно соответствуют экспериментальным данным.

Заключение. Приведенные в работе и ранее полученные [23] результаты подтверждают применимость предложенных реологических соотношений для моделирования поведения полимерных сред в реальных условиях и, видимо, могут служить основой для численного эксперимента по исследованию течений полимеров со свободной поверхностью, нестационарных течений и течений в областях сложной геометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rouse P.E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1273–1280.
2. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 2. С. 239–242.
3. Покровский В.Н. Динамика слабо связанных линейных макромолекул // Успехи физ. наук, 1992. Т. 162. № 5. С. 87–121.
4. Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В. Анизотропия подвижности и нелинейные эффекты в молекулярной теории вязкоупругости линейных полимеров // Изв. АН МЖГ. 1995. № 4. С. 3–12.
5. Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В. Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // Высокомолек. соединения. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1185–1193.
6. Pokrovskii V.N., Altukhov Yu.A., Pyshnograi G.V. The mesoscopic approach to the dynamics of polymer melts: consequences for the constitutive equation // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1998. V. 76. № 1–3. P. 153–181.
7. Пышнограй Г.В. Начальное приближение в теории микровязкоупругости линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // ПМТФ. 1996. Т. 37. № 1. С. 145–151.
8. Пышнограй Г.В. Структурно-кинетический подход в теории течения растворов и расплавов линейных полимеров // ПМТФ. 1997. Т. 38. № 3. С. 122–130.
9. Покровский В.Н., Пышнограй Г.В. Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров // Изв. АН СССР. МЖГ. 1990. № 4. С. 88–96.
10. Покровский В.Н., Пышнограй Г.В. Простые формы определяющего уравнения концентрированных растворов и расплавов полимеров как следствие молекулярной теории вязкоупругости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1991. № 1. С. 71–77.
11. Попов В.И., Головичева И.Э., Пышнограй Г.В. Обобщение закона Пуазейля на основе реологического определяющего соотношения полимерных жидкостей // ПМТФ. 1999. Т. 40. № 5. С. 158–163.

12. Эренбург В.Б., Покровский В.Н. Неоднородные сдвиговые течения линейных полимеров // Инж.-физ. журн. 1981. Т. 41. № 3. С. 449–456.
13. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978. 136 с.
14. Volkov V.S., Vinogradov G.V. Molecular theories of nonlinear viscoelasticity of polymers // Reol. Acta. 1984. V. 23. № 3. P. 231–237.
15. Giesekus H. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1982. V. 11. № 1/2. P. 69–109.
16. Kulicke W.-M., Wallbaum U. Determination of first and second normal stress differences in polymer solutions in steady shear flow and limitations caused by flow irregularities // Chem. Eng. Sci. 1985. V. 40. № 6. P. 961–972.
17. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. Dynamics of Polymeric Liquids. V. 1. Fluids Mechanics. N.Y.: Wiley, 1987. 649 p.
18. Lodge A.S. Elastic Liquids. N.Y.: Acad. Press, 1964. 389 p.
19. Lodge A.S. Body Tensor Fields in Continuum Mechanics. N.Y.: Acad. Press, 1974. 319 p.
20. Берд Р.Б., Кермисс Ч.Ф. Удивительные полимерные жидкости // Физика за рубежом. 1986: Сер. А. Исследования. М.: Мир, 1986. С. 29–51.
21. Окулов В.Л., Дектерев А.А. Изменение симметрии поля завихренности для течений в закрытом цилиндре с вращающимся торцом // Тез. докл. 3-го Сиб. конгр. по прикладной и промышленной математике (ИНПРИМ-98). Новосибирск: Ин-т математики СО РАН, 1998. Ч. 2. С. 113–114.
22. Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкости. Т. 2. Методы расчета различных течений. М.: Мир, 1991. С. 552.
23. Алтухов Ю.А., Кекалов А.Н., Покровский В.Н. и др. Об описании пульсирующего течения растворов полимеров, проявляющих вязкоупругие свойства // Структура гидродинамических потоков (вынужденное течение, тепловая конвекция) / Под ред. Хабахпашевой Е.М. и Бердникова В.С. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1986. С. 5–14.

Барнаул

Поступила в редакцию
10.XII.1998